

09/926382

DOCKET NO.: 214904US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: SUGO Takanobu et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP00/02699

INTERNATIONAL FILING DATE: April 25, 2000

FOR: METAL-COLLECTING APPARATUS AND METHOD FOR ELUTION AND RECOVERY  
OF METAL FROM METAL-COLLECTING MATERIAL**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

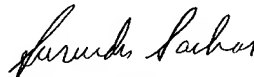
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	11-119178	27 April 1999
Japan	11-119181	27 April 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP00/02699. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

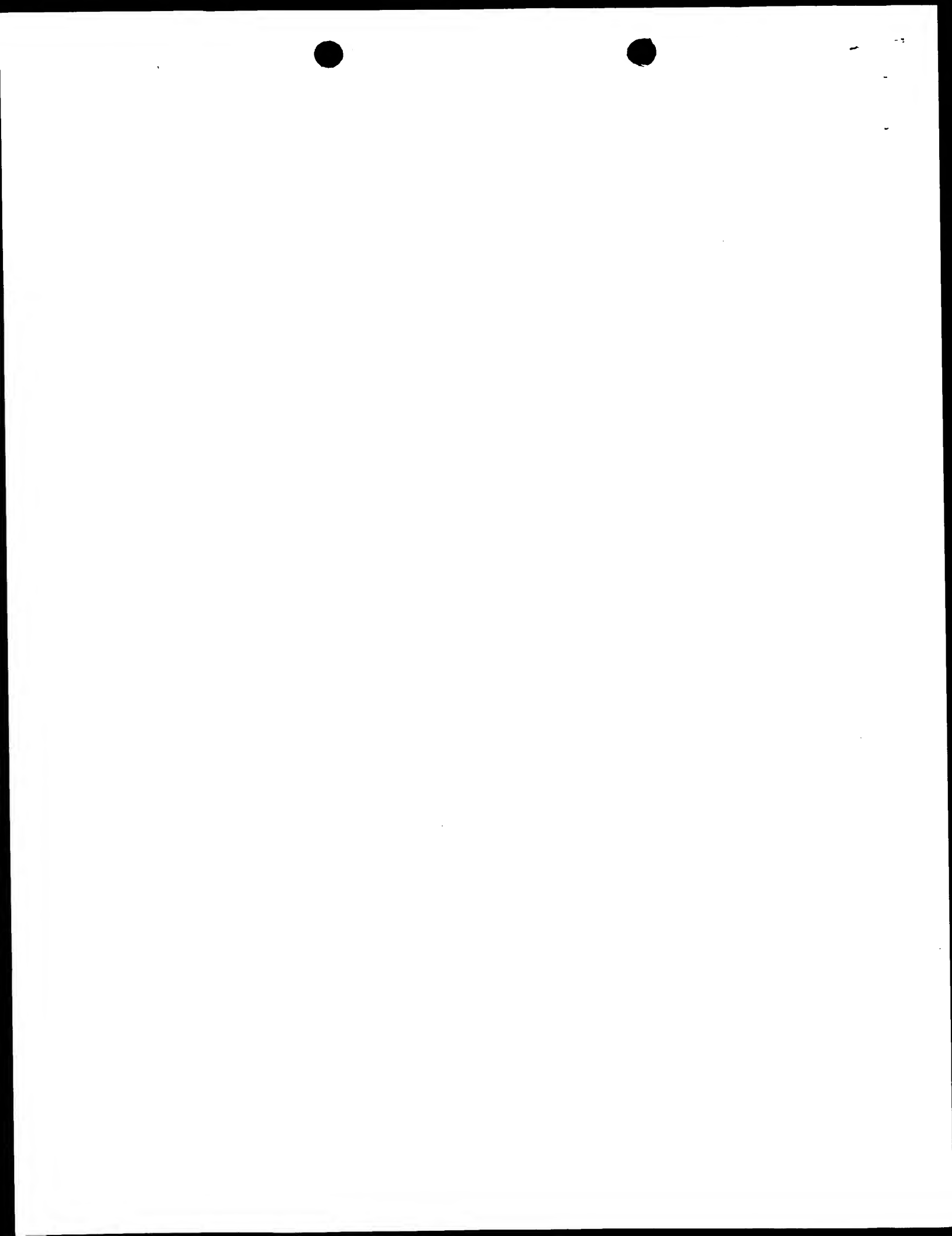


Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 1/97)



09/926382  
PCT/JPC0/02699

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

25.04.00

EU

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1999年 4月27日

出 願 番 号  
Application Number:

平成11年特許願第119178号

出 願 人  
Applicant (s):

日本原子力研究所  
株式会社荏原製作所

REC'D 09 JUN 2000

WIPO PCT

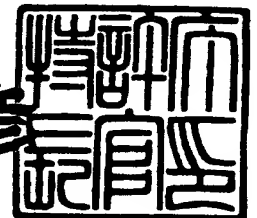
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 5月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3037956

【書類名】	特許願
【整理番号】	990224
【提出日】	平成11年 4月27日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	B01D
【発明者】	
【住所又は居所】	群馬県高崎市綿貫町 1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内
【氏名】	須郷 高信
【発明者】	
【住所又は居所】	群馬県高崎市綿貫町 1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内
【氏名】	片貝 秋雄
【発明者】	
【住所又は居所】	群馬県高崎市綿貫町 1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内
【氏名】	瀬古 典明
【発明者】	
【住所又は居所】	群馬県高崎市綿貫町 1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内
【氏名】	長谷川 伸
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県藤沢市本藤沢 4 - 2 - 1 株式会社荏原総合研究所内
【氏名】	藤原 邦夫
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県藤沢市本藤沢 4 - 2 - 1 株式会社荏原総合研究所内
【氏名】	永井 弘

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢 4 - 2 - 1 株式会社荏原総合研究所内

【氏名】 河津 秀雄

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢 4 - 2 - 1 株式会社荏原総合研究所内

【氏名】 武田 収功

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢 4 - 2 - 1 株式会社荏原総合研究所内

【氏名】 小西 聡史

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内

【氏名】 三沢 秀行

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢 4 - 2 - 1 株式会社荏原総合研究所内

【氏名】 川上 尚志

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢 4 - 2 - 1 株式会社荏原総合研究所内

【氏名】 菅野 淳一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢 4 - 2 - 1 株式会社荏原総合研究所内

【氏名】 長谷川 啓司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所  
内

【氏名】 赤堀 晶二

【特許出願人】

【識別番号】 000004097

【氏名又は名称】 日本原子力研究所

【特許出願人】

【識別番号】 000000239

【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所

【代理人】

【識別番号】 100089705

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 2  
06 区 ユアサハラ法律特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 社本 一夫

【電話番号】 03-3270-6641

【選任した代理人】

【識別番号】 100071124

【弁理士】

【氏名又は名称】 今井 庄亮

【選任した代理人】

【識別番号】 100076691

【弁理士】

【氏名又は名称】 増井 忠武

【選任した代理人】

【識別番号】 100075236

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗田 忠彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100075270

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 泰

【選任した代理人】

【識別番号】 100102727

【弁理士】

【氏名又は名称】 細川 伸哉

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 051806

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706383

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属捕集材からの金属の溶離回収方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属を吸着した金属捕集材に、濃度の薄い溶離液を接触させる第 1 工程；第 1 工程よりも濃度の高い溶離液を金属捕集材に接触させて、目的の金属を溶離液中に回収する第 2 工程；及び、第 2 工程で得られた使用済みの溶離液を、金属再吸着材料に接触させて目的の金属を再吸着させる第 3 工程；を含むことを特徴とする、金属捕集材からの金属の溶離回収方法。

【請求項 2】 第 1 工程と第 2 工程との間に、第 1 工程の溶離液の濃度よりも高いが第 2 工程の溶離液の濃度よりも低い濃度の溶離液を金属捕集材と接触させる工程を更に含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 第 1 工程と第 2 工程との間に 2 以上の更なる溶離工程が含まれ、これらの更なる溶離工程において、前段の溶離工程の溶離液よりも後段の溶離工程の溶離液が濃度が高く調整されている請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】 第 1 工程で得られる使用済み溶離液及び／又は第 3 工程で得られる処理済み溶離液（目的の金属を金属再吸着材料に再吸着させた後の溶離済み液）を洗浄液として用いて、第 1 工程前に捕集材を洗浄する工程を更に含む請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】 第 3 工程で得られる処理済み溶離液（目的の金属を金属再吸着材料に再吸着させた後の溶離済み液）を、第 1 工程における溶離液として用いる請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】 第 3 工程で得られる目的の金属を再吸着した金属再吸着材料を、第 3 工程において用いる溶離液よりも更に高い濃度の溶離液と接触させて、目的の金属を溶離液中に回収する第 4 工程を含む請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】 処理される金属捕集材が、アミドキシム基及び／又はイミドジオキシム基を含むものである請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】 処理される金属捕集材が、繊維の集合体である織布又は不織布の形態のものである請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の方法。



【請求項9】 処理される金属捕集材が、放射線グラフト重合法を利用して製造されたものである請求項1～8のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、海水中から有用金属を捕集したり、或いは河川水や排水から有害重金属等を捕集除去した金属捕集材から、できるだけ少ない廃棄物発生量で捕集された有用金属や有害金属を効率的に分離回収する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

海水中には、ウラン、チタン、コバルト、バナジウムなどの有用金属が多く含まれている。日本は、これらの金属のほぼ100%を輸入に頼っているので、海水中からこれらの金属を採取することができれば、エネルギーの自給という長年の悲願を達成できるばかりでなく、有用希少金属の海外依存度を小さくすることができ、更には地球環境の保護にも寄与できる。

【0003】

海水中の有用金属を捕集しようとする試みは、1960年頃に英国で、また日本においても1970年代の前半から行われた。試みられた方法は、チタン酸を主成分とした捕集材を用いたものであり、捕集容量や捕集速度が小さく、また捕集材の耐久性も十分なものではなかった。したがって、経済評価が先行し、地球環境の保護、省資源・省エネルギー、長期的なエネルギー源の確保といった観点から海水中の有用金属の捕集技術が開発されたことはなかった。例えば、カラム流通方式で海水を捕集装置内に流入させてウランを回収するという手法に関しては、ポンプ動力が、回収したウランのエネルギーの大半を占めてしまうという問題があった。

【0004】

1970年代の前半に、アミドキシム基がウランをはじめとする有用金属の捕集に有効であることが見出された。また、1980年代の前半になると、放射線グラフト重合法による機能性材料の開発が盛んになり、既存のポリオレフィン織

維のグラフト側鎖にアミドキシム基を導入した捕集材が提案され、更に性能が向上した。

【0005】

このような技術の進歩と地球環境の保護及び省資源・省エネルギーを求める社会的背景により、1990年代に入って再び海水中の有用金属を捕集・回収する技術の開発の必要性が叫ばれるようになった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

海水中から有用金属を効率的に捕集・回収して利用するためには、優れた金属捕集材の開発も重要であるが、一方、金属を捕集した捕集材から目的の金属を溶離回収する方法の開発も重要である。例えば、捕集材から金属を溶離しても、それが有効に回収されずに廃棄されてしまうと、折角捕集した金属を有効に利用することができない。また、金属捕集材は、例えば河川水や工場排水から有害な重金属等を捕集除去する目的でも用いることができるが、この場合の使用後の捕集材の処理方法として、捕集された金属を溶離回収して金属を単独で回収・処理すると共に捕集材を再利用可能にするという方法が考えられる。この方法において、金属の溶離回収の際に、その一部が回収されずに廃棄されてしまうと、環境汚染などの問題を引き起こすおそれがある。

【0007】

本発明者らは、このような問題の重要性に鑑み、金属を吸着捕集した金属捕集材から、できるだけ廃棄物を発生させずに且つエネルギーを消費しないで、捕集された金属を溶離回収する方法を見出すべく鋭意研究を重ねてきた。

【0008】

吸着済みの金属捕集材から、捕集された金属を、廃棄物の発生を極力抑えながら効率的に溶離する方法は、これまで皆無であった。

溶離液の濃度を順次高くしながら溶離を段階的に行う方法は、イオン交換の分野では従来から行われている。例えば、カルシウムイオンの多い原水をイオン交換し、再生を硫酸で行う場合には、石膏 ( $\text{CaSO}_4$ ) の生成を抑えるために、硫酸の濃度を、最初は低く、次に段階的に高くして数段で再生する方法があり、

Stepwise再生法と呼ばれている。しかし、これは、目詰まりの原因を取り除いて正常な再生が実施できるようにすることを目的としており、被吸着物質を積極的に分離回収しようと考えたものではなかった。

#### 【0009】

効率的な溶離回収の実現には、溶離液の使用法ばかりでなく、捕集材の溶離特性も重要な影響を与える。従来のイオン交換樹脂は、スチレンの骨格をジビニルベンゼンで架橋させた三次元網目構造を有しているため、高分子鎖が剛直であり、スルホン基や4級アンモニウム基などのイオン交換基がこの剛直な高分子鎖に導入されているため、イオンの吸着速度や拡散速度が小さい。したがって、吸着済みのイオン交換樹脂への再生剤の拡散速度も低いため、再生効率が小さいばかりでなく、吸着されたイオン、例えばカルシウムイオンなどの2価金属イオンと、ナトリウムイオンなどの1価金属イオンとの分離効率も小さい。このような問題は、イオン交換の分野ばかりでなく、本発明が関係する金属の吸着及びその溶離に関してもあてはまる。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の問題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、金属を吸着した金属捕集材に、濃度の薄い溶離液を接触させる第1工程；第1工程よりも濃度の高い溶離液を金属捕集材に接触させて、金属を溶離液中に回収する第2工程；及び、第2工程で得られた使用済みの溶離液を、金属再吸着材料に接触させて金属を再吸着させる第3工程；を含むことを特徴とする、金属捕集材からの金属の溶離回収方法に関する。

#### 【0011】

以下、金属捕集材としてアミドキシム基を主成分とするキレート樹脂を用い、海水からウラン、バナジウムなどの有用金属を吸着捕集するために使用された金属捕集材から、吸着捕集された有用金属を溶離回収する方法を例として、本発明に係る方法の説明を行う。なお、海水からウラン等を吸着捕集した捕集材からウラン等を回収するという以下に例示する方法は、本発明を適用することのできる方法の一例であり、他の金属を捕集した捕集材から当該金属を回収するためにも

本発明を適用することができることは、当業者であれば容易に理解できる。

【0012】

本発明の一態様に係る方法においては、アミドキシム基を主成分とするキレート樹脂を、数十日間海水中に浸漬して、ウランやバナジウム等を吸着した使用済みの金属捕集材を、まず、濃度の低い溶離液、例えば0.01規定及至0.1規定の塩酸と接触させる。この程度の薄い塩酸では、ウランやバナジウムは溶離せず、マグネシウムやカルシウムなどが先ず溶離する。次に、第2工程として、捕集材を、第1溶離液よりも高い濃度の溶離液と接触させる。例えば、0.5規定の塩酸と接触させると、捕集材に吸着されたウランの90%以上が溶離する。溶離液中のウランの濃度は、数十ppmのオーダーであるので、海水中での濃度3ppbが10000倍に濃縮できたことになる。また、第2工程の溶離液中には、マグネシウムやカルシウムなどの不純物が少なく、精製も合わせて行われたことになる。

【0013】

溶離液の種類は、回収目的の金属の種類、回収した金属の精製方法、溶離のし易さ、官能基の種類や耐久性などに依存して適宜選択される。例えば、ウランやバナジウムが回収目的の金属である場合には、塩酸が溶離液として好ましく用いられる。また、有害重金属であるニッケル、銅などをイミノジ酢酸基という官能基を有する捕集材で捕集した場合には、溶離液として塩酸、硫酸などが好ましく用いられる。また、溶離液として用いるべき濃度は、第1溶離液にあっては、目的とする金属が溶離しないが、それ以外の金属が溶離するような濃度、第2溶離液にあっては、目的とする金属が溶離するような濃度である。これは、用いる溶離液の種類、回収すべき金属の種類、第1溶離工程において除去すべき回収対象でない金属の種類、使用環境における汚染物の付着状況などによって変動し、先行試験を行うことによって、経験的に定められる。例えば、回収目的金属がウランで、溶離液として塩酸を用いる場合には、第1溶離液の塩酸の好ましい濃度は、0.01~0.1規定、第2溶離液の塩酸の好ましい濃度は0.2~1規定である。

【0014】

次に、第2工程のウラン含有溶離液を、更に捕集材とは別の金属再吸着材料に吸着させる。これによって、ウランの更なる濃縮と精製が可能になる。この第2工程で用いることのできる金属再吸着材料は、酸性溶液中でウランと錯安定度定数の大きなキレート基を有するものの中から選択することができる。用いられる金属再吸着材料の種類は、回収対象の金属の種類に依存して定められることは言うまでもなく、どの金属に対してどの種類の金属再吸着材料が好ましいかは、当業者であれば容易に決定することができる。また、用いることのできる金属再吸着材料の形態としては、ビーズ状樹脂、繊維材料、織布又は不織布材料、ネット状材料、スポンジ状材料、板状材料、フィルム状材料、或いはこれらの加工品の形態を用いることができる。

## 【0015】

捕集材及び金属再吸着材料としては、キレート樹脂を好ましく用いることができる。かかる目的で用いられるキレート樹脂としては、ポリスチレンを架橋させた三次元網目構造を骨格とするものを用いることができるが、グラフト重合を利用したキレート樹脂の方が、吸着速度、溶離液との拡散速度、他の金属との分離効率などの点で有利である。また、特定金属に特に親和性のある官能基を有するもの、例えば包接化合物からなる材料などを捕集材及び／又は金属再吸着材料として用いることもできる。

## 【0016】

また、本発明方法においては、第1工程と第2工程との間に、第1工程の溶離液の濃度よりも高いが第2工程の溶離液の濃度よりも低い濃度の溶離液を用いて捕集材と接触させる工程を更に含むことができる。海水中にはウランばかりでなく、バナジウム、チタン、コバルトなどのような他の有用金属も含まれており、これらも金属捕集材で捕集することができる。捕集材に接触させる溶離液の濃度を段階的に高くすると、その濃度に対応して特定の金属イオンが溶離する。この方法により、回収目的の金属の溶離液中に他の金属イオンが混入することを防止することができる。なお、この場合においては、各溶離段階において用いる溶離液の濃度は、所望の特定の金属イオンのみが溶離するような濃度を選択する。かかる濃度は、回収すべき金属イオンの種類や用いられる溶離液の種類等によって

変動するが、先行試験を行うことによって、経験的に定めることができる。この態様においては、各段階において得られる特定の金属イオンを溶離させた溶離済み液は、それぞれ別々に第3行程にかけて、目的の金属を金属再吸着材料に再吸着させる。

## 【0017】

また、本発明方法においては、第1工程で得られる使用済み溶離液及び／又は第3工程で得られる処理済み溶離液（目的の金属を金属再吸着材料に再吸着させた後の溶離液）を、第1工程前の捕集材洗浄液として用いることができる。海水中に長期間浸漬させた捕集材には、海中生物、それらの分泌物や死骸が多く付着している。これらの付着物は、海水の組成と異なる水溶液に接触させることで、その多くを除去することができる。この理由は不明であるが、浸透圧やpHなどが影響しているものと思われる。したがって、本発明方法の第1工程前に、捕集材を洗浄することが望ましい。この目的で用いられる洗浄液としては、第1工程で得られる使用済み溶離液や、第3工程で得られる金属再吸着処理済みの溶離液を、適宜濃度を調整して用いることができる。

## 【0018】

また、本発明方法の第3工程で得られる金属再吸着処理済み溶離液は、その濃度が第2工程において用いられる溶離液の濃度よりも多少下回っているので、これを適宜希釈した後、第1工程における溶離液として用いることができる。

## 【0019】

これらの手法を採用すれば、第1工程及び／又は第3工程で用いた溶離液を、プロセス内において有効に再利用することができる。

本発明方法において、第3工程で得られる目的の金属を再吸着させた金属再吸着材料においては、目的の金属が非常に高濃度に濃縮されている。樹脂を取り出してそのまま分解して目的の金属を回収することができる。また、第3工程において用いる溶離液よりも更に濃度の高い溶離液を用いて、目的の金属を再吸着させた金属再吸着材料と接触させることによって、該金属を溶離液中に回収することもできる。

## 【0020】

本発明方法によって処理することのできる金属捕集材の一例としては、官能基としてアミドキシム基及び／又はイミドジオキシム基を含む金属捕集材料を挙げることができる。アミドキシム基というキレート官能基は、海水中のウラン等の有用金属との錯安定度定数が大きく、海水中からウランを回収するという用途に最も適したキレート官能基である。アミドキシム基は脱アンモニアしてイミドジオキシム基に容易に移行すると言われているが、いずれの官能基も、金属捕集材に使用することができる。このような官能基を有する捕集材を、海流中に係留することにより、海流等の自然流を利用して海水中のウラン等の有用金属を捕集することができる。また、金属捕集材の他の例としては、イミノ二酢酸基を有する鉄、銅、コバルト、ニッケルなどを吸着するための捕集材、チオール基を有する水銀用の捕集材などを挙げることができる。

#### 【0021】

また、本発明方法によって処理することのできる金属捕集材の形態の一例としては、繊維の集合体である織布又は不織布材料を挙げることができる。捕集材の形態を織布又は不織布とすることにより、繊維の利点である表面積の大きさが生かされ、また、織布や不織布は、任意の形状に容易に成形加工ができるので、海流を利用した吸着方式を採用し易い。有用金属の吸着量は、捕集材への海水流入量が大きいのほど多くなる。従来のビーズ状樹脂の場合、充填塔方式であるため、圧力損失が大きく、流入海水量が小さかった。

#### 【0022】

また、本発明によって処理することのできる金属捕集材は、高分子基材の主鎖上に、放射線グラフト重合法を用いて、所期のキレート官能基を有する重合体側鎖が導入されたものであることが好ましい。金属捕集材の吸着及び溶離特性は、キレート基の種類ばかりでなく、高分子鎖の構造も重要な影響を与える。上記のように、高分子基材の主鎖上にグラフト側鎖を導入すると、グラフト鎖は架橋していないため、運動量が極めて大きく、大きな吸着速度と拡散速度を得られる。したがって、海水という高塩濃度の媒体中に存在する 3 p p b という微量のウランや他の有用金属を効率よく吸着し、また、高効率で分別溶離するのに特に優れている。

## 【0023】

放射線グラフト重合法は、ポリマー基材に放射線を照射してラジカルを生成させ、それにグラフトモノマーを反応させることによって、所望のグラフト重合体側鎖を基材に導入することのできる方法であり、グラフト鎖の数や長さを比較的自由にコントロールすることができ、また、織布／不織布をはじめとする各種形状の既存の高分子材料に重合体側鎖を導入することができるので、金属捕集材を製造する目的で用いるのに最適である。

## 【0024】

放射線グラフト重合において用いることのできる放射線としては、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、電子線及び紫外線等が挙げられるが、 $\gamma$ 線及び電子線が特に好ましい。グラフト重合法には、放射線を基材に照射した後、重合性単量体を接触させてグラフト重合反応を行わせる前照射グラフト重合法と、基材と重合性単量体の共存下に放射線を照射する同時照射グラフト重合法とがあるが、本発明方法によって処理される金属捕集材の製造においては、いずれの方法も採用することができる。

## 【0025】

例えば、本発明方法によって処理することのできる金属捕集材としてアミドキシム基及び／又はイミドジオキシム基を含む不織布の形態の金属捕集材料を用いる場合、このアミドキシム基及び／又はイミドジオキシム基は、重合性単量体（グラフトモノマー）としてアクリロニトリルを用いて不織布基材にグラフト重合し、これをヒドロキシルアミン等によってアミドキシム化することによって形成することができる。

## 【0026】

## 【発明の実施の形態】

本発明の一態様に係る方法を、図面を参照しながら説明する。

図1は、本発明の一態様に係る方法を示すフローシートである。フローシートに示された方法に従って、海水からウラン、バナジウム等の有用金属を回収する方法について説明する。

## 【0027】



海流中に所定期間係留されて海水中の有用金属を吸着した金属捕集材を、金属捕集材溶離槽 1 中に充填する。捕集材には、海水生物やその分泌物等が多数付着しているので、まず、第 1 工程溶離済み液 5 を用いて洗浄して、付着物を除去することができる。また、洗浄液として、第 3 工程からの再吸着処理済み廃液 7 を適宜希釈して用いてもよい。この洗浄工程からの洗浄廃液には、生物由来の固形物や有機物が含まれているので、排水規制値に達するように、放流水処理装置 10 において、所定の水処理を行った後、放流する。図 1 においては、洗浄を溶離槽 1 内において行っているが、洗浄効率が悪い場合には、別の洗浄槽（図示せず）を設け、そこで洗浄を行ってもよい。

## 【0028】

洗浄の終わった金属捕集材に、濃度の低い第 1 溶離液 3、例えば 0.1 規定以下の低濃度の塩酸を接触させ、カルシウムやマグネシウム等を溶離除去する（第 1 工程）。この工程からのカルシウムやマグネシウム等を高濃度に含む廃液は、第 1 工程溶離済み液貯留槽 5 に貯留し、次のプロセスにおいて、洗浄液として使用することができる。

## 【0029】

次に、第 1 溶離液よりも濃度の高い第 2 溶離液 4、例えば 0.5 規定以上の濃度の塩酸を、捕集材に接触させ、ウランやバナジウム等の有用金属を溶離する（第 2 工程）。得られた溶離液を貯留槽 6 に貯留する。この溶離液の中には、ウランやバナジウム等の有用金属が、ある程度の濃度（数 ppm～数十 ppm のオーダー）で含まれている。第 2 工程においては、捕集材中に残留する溶離液を押し出すために、溶離液通液後に押し出し液を更に通液することが好ましい。この目的で用いられる押し出し液としては、水や、また場合によっては水道水処理水や海水などを使用することができる。

## 【0030】

第 2 工程の溶離液 6 中の有用金属を更に濃縮するため、溶離液 6 を、金属再吸着材料槽 2 に通水する。金属再吸着材料槽 2 内には、目的とする金属を再吸着させることのできるキレート樹脂等が充填されている。例えば、ウランの回収を目的とする場合には、金属再吸着材料槽 2 内には、アミドキシム基を主成分とする

樹脂を充填することができる。金属再吸着材料槽 2 内において、目的とする金属が、樹脂に再吸着される（第 3 工程）。第 3 工程からの廃液 7 は、押し出し液や洗浄液が加わるために第 2 溶離液よりも多少濃度が薄くなるが、第 1 溶離液としては十分に使用することができるので、適宜濃度を調整して、第 1 溶離液 3 とし て用いることができる。或いは、廃液 7 を、第 1 工程前の洗浄液として用いることもできる。

### 【0031】

金属再吸着材料上に再吸着された目的金属は、樹脂を分解することによって直接回収することができる。或いは、更に高濃度の溶離液 8、例えば更に高濃度（例えば、1～5 規定）の塩酸を、樹脂を接触させて、樹脂上に吸着された金属を再び溶離液 9 中に溶離することもできる。溶離液 9 中には、極めて高い濃度で目的とする金属が含まれているので、これを当該技術において周知の方法によって回収することができる。

### 【0032】

#### 【発明の効果】

本発明方法によれば、目的とする金属を、精製された状態で金属捕集材から回収することができるので、海水中からウラン、バナジウムなどの有用金属を捕集したり、或いは河川流中のカドミウム、鉛、銅等の有害金属を捕集除去したり、工場の排水から水銀等の有害金属を捕集除去したり、或いはニッケルメッキ工程の排液からニッケルを除去する技術に適用すれば、回収効率を著しく高めることができる。また、使用される溶離液を可能な限り再利用できるので、回収にかかるコストをより低減させることができる。したがって、本発明方法は、招来 of エネルギー・資源・環境問題に資すること大である。河川流中に配置して、したりする

### 【0033】

#### 【実施例】

##### 金属捕集材の製造

繊維径 10～20  $\mu\text{m}$  のポリエチレン繊維よりなる目付 60  $\text{g}/\text{m}^2$  の不織布に、 $\gamma$  線を窒素雰囲気中で 150  $\text{kGy}$  照射した後、アクリロニトリルとメタクリ

ル酸の混合モノマー溶液中に浸漬し、50℃で6時間反応させて、グラフト重合を行った。次に、不織布をジメチルホルムアミドに浸漬し、50℃で3時間洗浄した後、重量を測定したところ、グラフト率132%が得られた。

## 【0034】

メタノール50%と水50%の混合溶液に塩酸ヒドロキシルアミンを濃度3%となるように加え、この液に上記で得られたグラフト不織布を浸漬し、80℃で1時間反応させてアミドキシム化を行った。次に、水酸化カリウムの2%水溶液に浸漬し、80℃で1時間アルカリ処理を行った。この不織布を純水で十分洗浄し、金属捕集材として用いた。

## 海水中の有用金属の吸着捕集

上記で得られた不織布の金属捕集材から20cm×30cmの試験試料を10枚切り取り、ステンレス製の金網からなるかご内に収容した。海流速度が約1m/秒の海域（水深約3m）に、試験試料をいれたかごを係留し、約3週間配置することにより、海水中の有用金属の捕集吸着を行った。この海域における海水中のウラン濃度は3.1ppbであった。

## 有用金属の回収

海中から引き上げた有用金属吸着済みの金属捕集材を洗浄した。洗浄液として、捕集材に0.1規定の塩酸を通液した後の廃液を用いた。次に、捕集材を、溶離用カラム（直径50mm）内に充填した。充填方法は、20cm×30cmの不織布捕集材を、5枚ずつのり巻き状に巻き、これを2段に重ねて高さ40cmとして、カラムに収容した。

## 【0035】

カラムに、0.1規定の塩酸1200mlを通液し、カラムからの流出液を次の洗浄用に保管した。この流出液の中には、カルシウムやマグネシウムが高濃度に含まれていたが、ウラン、バナジウム等の有用金属は殆ど含まれていなかった。

## 【0036】

次に、カラムに0.5規定の塩酸1200mlを通液し、残留液を押し出すために、押し出し液として更に600mlの水をカラムに通液した。カラムからの

全流出液 1.8 リットル中のウラン濃度を測定したところ、 $4.7 \text{ mg/l}$ であった。第2溶離処理済みの捕集材を分解して、0.5 規定の塩酸で溶離できなかったウランの量を測定したところ  $0.1 \text{ mg}$  以下であり、捕集したウランの 95 %以上が効率よく溶離できたことが分かった。

【0037】

ウランに対して錯安定度定数の大きなビーズ状のキレート樹脂（ユニチカ（株）製、商品名ユニセック UR-3100）50 ml を充填した金属再吸着カラムに、上記で得られた溶離用カラムからの流出液を、SV3 で通液して、ウランを樹脂上に再吸着させた。再吸着カラムからの流出液のウラン濃度を測定したところ  $1.4 \text{ ppb}$  であり、殆どのウランがキレート樹脂に再吸着されていることが分かった。樹脂中のウラン濃度は 0.024 % であり、海水中の濃度  $3.1 \text{ ppb}$  から約 8000 倍濃縮されたことが分かった。しかも、カルシウムやマグネシウムなど、海水中の他の金属は 90 %以上が分離されていた。

【0038】

このウランを再吸着したキレート樹脂を収容するカラムに、2 規定塩酸 150 ml を通液して、再びウランを溶離し、ウランを  $40 \text{ mg/l}$  の濃度で含む液 200 ml を回収した。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一態様に係る金属回収方法のフローシートである。

【符号の説明】

- 1 金属捕集材溶離槽（第1・第2工程）
- 2 金属再吸着材料槽（第3工程）
- 3 第1溶離液
- 4 第2溶離液
- 5 第1工程溶離済み液貯留槽
- 6 第2工程溶離済み液貯留槽
- 7 第3工程再吸着済み廃液
- 8 金属再吸着材料用溶離液

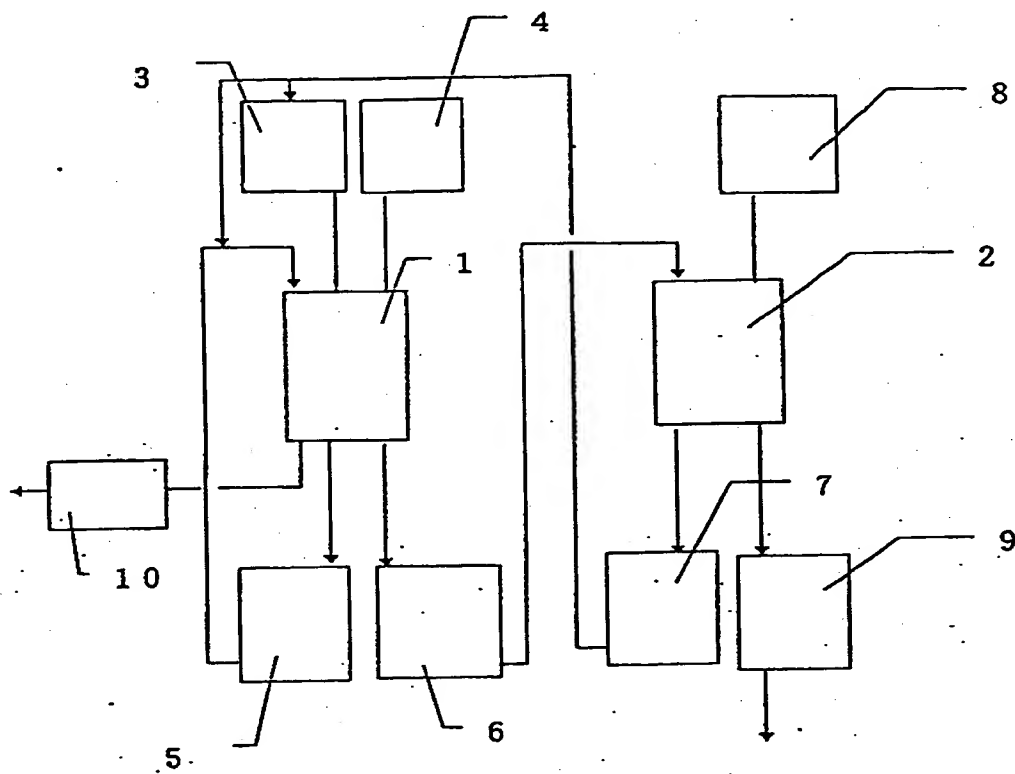
9 金属再吸着材料溶離済み液

10 放流水处理装置

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 海水中から有用金属を捕集したり、或いは河川水や排水から有害重金属等を捕集除去した金属捕集材から、できるだけ少ない廃棄物発生量で、捕集された有用金属や有害金属を効率的に分離回収する方法を提供する。

【解決手段】 本発明に係る金属捕集材からの金属の溶離回収方法は、金属を吸着した金属捕集材に、濃度の薄い溶離液を接触させる第1工程；第1工程よりも濃度の高い溶離液を金属捕集材に接触させて、目的の金属を溶離液中に回収する第2工程；及び、第2工程で得られた使用済みの溶離液を、金属再吸着材料に接触させて目的の金属を再吸着させる第3工程；を含むことを特徴とする。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004097]

1. 変更年月日

1990年 8月16日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区内幸町2丁目2番2号

氏 名

日本原子力研究所



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000239]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区羽田旭町11番1号

氏 名

株式会社荏原製作所

3  
1  
0  
4

7  
1  
9  
4